



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 275 206**

(51) Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

C08F 2/46 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04705789 .8**

(86) Fecha de presentación : **28.01.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1592751**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **09.11.2005**

(54) Título: **Masa endurecible por radiación actínica, su procedimiento de preparación y utilización de la misma.**

(30) Prioridad: **12.02.2003 DE 103 05 666**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2007

(73) Titular/es: **BASF Coatings AG.**
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE

(72) Inventor/es: **Baumgart, Hubert;**
Deutrich, Susanne;
Joost, Karl-Heinz;
Meisenburg, Uwe;
Rink, Heinz-Peter y
Stegemann, Nicole

(74) Agente: **Gil Vega, Víctor**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Masa endurecible por radiación actínica, su procedimiento de preparación y utilización de la misma.

La presente invención se refiere a una masa endurecible con radiación actínica.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una masa endurecible con radiación actínica.

La presente invención también se refiere a la utilización de la masa endurecible con radiación actínica y de la masa preparada de acuerdo con dicho procedimiento para la producción de revestimientos, capas de adhesivo, sellados, piezas moldeadas y láminas.

Además, la presente invención se refiere a los revestimientos, capas de adhesivo, sellados, piezas moldeadas y láminas obtenidos.

La presente invención también se refiere a la utilización de *p*-mentadienos y monómeros olefínicamente insaturados de fórmula general I



donde los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan en cada caso, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o aril-cicloalquilo, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que como mínimo dos de las variables R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representen grupos arilo, arilalquilo o arilocicloalquilo sustituidos o no sustituidos, en particular grupos arilo sustituidos o no sustituidos;

como estabilizadores de masas endurecibles con radiación actínica.

Por ejemplo, la solicitud de patente alemana DE 197 09 467 C1 da a conocer masas endurecibles con radiación actínica, en particular con radiación UV, y su utilización para la producción de revestimientos. Las masas endurecibles con radiación UV conocidas son comparativamente estables frente al almacenamiento. Son adecuadas como lacas transparentes o cubrientes para la producción de lacados multicapa, en particular en el sector del automóvil. Otra ventaja consiste en que se encuentran en forma de sistemas libres de disolventes, denominados sistemas 100%, por lo que durante su producción, aplicación y endurecimiento no se produce ninguna o prácticamente ninguna emisión de compuestos orgánicos.

Los revestimientos producidos con estas masas presentan una alta resistencia al rayado, a las sustancias químicas y a la humedad y una buena capacidad de pulido. Además presentan una buena resistencia a la intemperie, una buena resistencia a ácidos/bases y una buena resistencia a los excrementos de aves, un alto brillo y un buen aspecto.

Sin embargo, para satisfacer las crecientes exigencias de los usuarios se ha de perfeccionar la estabilidad de las masas endurecibles con radiación actínica conocidas frente a las cargas térmicas y mecánicas. Por ejemplo, en caso de unas condiciones prácticas desfavorables, a veces se pueden producir adherencias en las instalaciones de aplicación, lo que principalmente conduce a fallos en las válvulas u obstrucciones en las sensibles boquillas.

Incluso aunque las cargas térmicas y mecánicas de las masas endurecibles con radiación actínica conocidas sólo provoquen un pequeño perjuicio que no resulte molesto durante su aplicación, los revestimientos resultantes pueden presentar picaduras, lo que no es aceptable, sobre todo en el caso de los lacados de automóvil, especialmente exigentes desde el punto de vista tecnológico y estético.

Por ejemplo, en la solicitud de patente alemana DE 199 30 067 A1 se dan a conocer monómeros olefínicamente insaturados de fórmula general I



donde los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan en cada caso, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o aril-cicloalquilo, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que como mínimo dos de las variables R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representen grupos arilo, arilalquilo o arilocicloalquilo sustituidos o no sustituidos, en particular grupos arilo sustituidos o no sustituidos. Estos se utilizan como comonómeros en la preparación de copolímeros dispersables en agua.

Los *p*-mentadienos se encuentran en la naturaleza. Por ejemplo, se utilizan como disolventes en la industria de las lacas. El dipenteno es miscible con los disolventes orgánicos habituales y conocidos y evita, por ejemplo, la formación de escamas en las lacas de resinas alquídicas endurecibles por oxidación (secado al aire) (véase Römpp Online, 2002, "Limonen"). El Depanol[®], una mezcla de diferentes *p*-mentadienos, se utiliza para producir lacas oleorresinosas y

de resinas alquídicas. Mejora la extensibilidad por brocha, reduce considerablemente la tendencia a la formación de escamas y aumenta el brillo. En general se utiliza en una cantidad de hasta un 20% con respecto a las partes de disolvente (véase Römp Online, 2002, "Depanol®").

- 5 El alfa-terpineno se puede utilizar como inhibidor de autopolimerización de tetrafluoroetileno.

La utilización de los compuestos de fórmula general I y de los *p*-mentadienos como estabilizadores de masas endurecibles con radiación actínica es desconocida.

- 10 Un objetivo de la presente invención consiste en poner a disposición una masa endurecible con radiación actínica que ya no presente las desventajas del estado actual de la técnica, sino que, como sistema 100%, sea estable frente al almacenamiento y frente al deterioro térmico y mecánico, que durante su aplicación no forme adherencias en las instalaciones de aplicación y no provoque fallos ni obstrucciones en las válvulas y las sensibles boquillas. Además ha de producir nuevos revestimientos libres de picaduras. Por otra parte, la nueva masa endurecible con radiación
15 actínica también ha de ser adecuada como adhesivo y masilla de obturación para la producción de nuevas capas de adhesivo y sellados endurecidos con radiación actínica. Además, también ha de ser adecuada para la producción de piezas moldeadas y láminas endurecidas con radiación actínica.

- 20 Los revestimientos producidos con la masa endurecible con radiación actínica han de presentar principalmente una alta resistencia al rayado, a las sustancias químicas y a la humedad y una buena capacidad de pulido. Además han de presentar una buena resistencia a la intemperie, una buena resistencia a los ácidos/bases y a los excrementos de aves, un alto brillo y un buen aspecto. También han de tener una superficie especialmente lisa y han de estar libres de picaduras.

- 25 Las nuevas capas de adhesivo producidas con la nueva masa endurecible con radiación actínica han de ser especialmente duraderas y presentar una fuerza de adherencia especialmente alta, incluso en caso de condiciones climáticas extremas y/o cambiantes.

- 30 Los sellados producidos con la masa endurecible con radiación actínica también han de ser especialmente duraderos, presentar una capacidad de sellado especialmente alta frente a medios química y físicamente agresivos, incluso en caso de condiciones climáticas extremas y/o cambiantes, y ser mecánicamente estables.

- 35 Las piezas moldeadas y láminas producidas con la masa endurecible con radiación actínica también han de presentar las ventajas arriba descritas y además deben presentar estabilidad dimensional incluso en caso de condiciones climáticas extremas y/o cambiantes.

- 40 Otro objeto de la presente invención consiste en desarrollar un procedimiento para la preparación de una masa endurecible con radiación actínica, que sea fácil de realizar y proporcione, con alta reproducibilidad, una masa endurecible con radiación actínica que tenga las ventajas anteriormente descritas.

- Otro objeto de la presente invención consiste en descubrir una nueva utilización de los *p*-mentadienos y de los monómeros olefínicamente insaturados de fórmula general I.

- 45 En consecuencia, se ha descubierto la masa endurecible con radiación actínica que contiene, con respecto a su cantidad total, entre un 0,1 y un 5% en peso de como mínimo un compuesto (A) seleccionado de entre el grupo consistente en *p*-mentadienos y monómeros olefínicamente insaturados de fórmula general I



- 50 donde los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan en cada caso, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o arilcicloalquilo, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que como mínimo dos de las variables R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representen grupos arilo, arilalquilo o arilcicloalquilo sustituidos o no sustituidos, en particular grupos arilo sustituidos o no sustituidos.
55

En lo sucesivo, la masa endurecible con radiación actínica se denominará "masa según la invención".

- 60 También se ha descubierto el procedimiento para la preparación de una masa endurecible con radiación actínica mediante mezcla de sus componentes en el que se utiliza, con respecto a la cantidad total de los componentes, entre un 0,1 y un 5% en peso de como mínimo un compuesto (A) seleccionado de entre el grupo consistente en *p*-mentadienos y monómeros olefínicamente insaturados de fórmula general I



- 65 donde los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan en cada caso, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o aril-

ES 2 275 206 T3

cicloalquilo, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que como mínimo dos de las variables R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representen grupos arilo, arilalquilo o arilcicloalquilo sustituidos o no sustituidos, en particular grupos arilo sustituidos o no sustituidos.

5 En lo sucesivo, el procedimiento para la preparación de una masa endurecible con radiación actínica se denominará “procedimiento de preparación según la invención”.

También se ha descubierto la nueva utilización de *p*-mentadienos y de monómeros olefínicamente insaturados de fórmula general I

10



15

donde los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan en cada caso, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o arilcicloalquilo, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que como mínimo dos de las variables R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representen grupos arilo, arilalquilo o arilcicloalquilo sustituidos o no sustituidos, en particular grupos arilo sustituidos o no sustituidos;

20

como estabilizadores para masas endurecibles con radiación actínica, que en lo sucesivo se denominará “utilización según la invención”.

Además se ha descubierto la utilización de la masa según la invención para la producción de revestimientos, capas de adhesivo, sellados, piezas moldeadas y láminas según la invención.

25

Otros objetos de la invención se desprenden de la descripción.

30

En vista del estado actual de la técnica resultó sorprendente y no previsible por los especialistas que el objetivo que servía de base a la presente invención se pudiera resolver con ayuda de la utilización según la invención y de la masa según la invención.

35

Sobre todo sorprendió que los *p*-mentadienos y los monómeros olefínicamente insaturados de fórmula general I fueran extraordinariamente adecuados, incluso en pequeñas cantidades, como estabilizadores de masas endurecibles con radiación actínica, en particular de sistemas 100%, y estabilizaran estas masas frente a los deterioros térmicos y mecánicos.

40

También resultó sorprendente que la masa según la invención, como sistema 100%, fuera estable al almacenamiento y frente al deterioro térmico y mecánico, que durante su aplicación no formara adherencias en las instalaciones de aplicación y no provocara fallos ni obstrucciones en las válvulas y boquillas. Además producía revestimientos según la invención libres de picaduras. Por otra parte, la masa según la invención también era extraordinariamente adecuada como adhesivo y masilla de sellado para la producción de capas de adhesivo y sellados según la invención. Además era extraordinariamente adecuada para la producción de piezas moldeadas y láminas endurecidas con radiación actínica.

45

Los revestimientos según la invención presentaban sobre todo una alta resistencia al rayado, a las sustancias químicas y a la humedad y una buena capacidad de pulido. Además presentaban una buena resistencia a la intemperie, una buena resistencia a ácidos/bases y una buena resistencia a los excrementos de aves, un alto brillo y un buen aspecto. También tenían una superficie especialmente lisa y estaban libres de picaduras y cráteres.

50

Las capas de adhesivo según la invención eran especialmente duraderas y presentaban una fuerza de adherencia especialmente alta, incluso en caso de condiciones climáticas extremas y/o cambiantes.

55

Los sellados según la invención también eran especialmente duraderos, presentaban una capacidad de obturación especialmente alta frente a medios química y físicamente agresivos, incluso en caso de condiciones climáticas extremas y/o cambiantes, y eran mecánicamente muy estables.

Las piezas moldeadas y láminas según la invención también presentaban las ventajas arriba descritas y además presentaban estabilidad dimensional incluso en caso de condiciones climáticas extremas y/o cambiantes.

60

El procedimiento de preparación según la invención era fácil de realizar y proporcionaba, con alta reproducibilidad, la masa según la invención, que presentaba las ventajas anteriormente descritas.

65

La masa según la invención contiene como mínimo un compuesto (A) seleccionado de entre el grupo de los *p*-mentadienos. Adicional o alternativamente, la masa según la invención contiene como mínimo un compuesto (A) seleccionado de entre el grupo de los monómeros olefínicamente insaturados de fórmula general I.

Preferentemente, los *p*-mentadienos (A) se seleccionan de entre el grupo formado por los *p*-mentadienos naturales. En especial se seleccionan de entre el grupo consistente en alfa-, beta- y gamma-terpinenos, terpinoles, (+)-(S)-

ES 2 275 206 T3

alfa-felandreno, (-)-(R)-alfa-felandreno, (+)-(S)-beta-felandreno, (-)-(R)-beta-felandreno, (+)-(R)-limoneno, (-)-(S)-limoneno y ($\pm$)-limoneno (dipenteno). Principalmente se utiliza gamma-terpineno.

5 En la fórmula general I, los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan en cada caso, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o arilcicloalquilo, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que como mínimo dos de las variables R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representen grupos arilo, arilalquilo o arilcicloalquilo sustituidos o no sustituidos, en particular grupos arilo sustituidos o no sustituidos.

10 Como ejemplos de grupos alquilo adecuados se mencionan metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, amilo, hexilo o 2-etilhexilo.

Como ejemplos de grupos cicloalquilo adecuados se mencionan ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

15 Como ejemplos de grupos alquilcicloalquilo adecuados se mencionan metilenciclohexano, etilenciclohexano o propano-1,3-diilciclohexano.

20 Como ejemplos de grupos cicloalquilalquilo adecuados se mencionan 2-, 3- o 4-metil-, -etil-, -propil- o -butil-ciclohex-1-ilo.

Como ejemplos de grupos arilo adecuados se mencionan fenilo, naftilo o bifenililo, preferentemente fenilo y naftilo y en particular fenilo.

25 Como ejemplos de grupos alquilarilo adecuados se mencionan bencilo o etilen- o propano-1,3-diilbenceno.

Como ejemplos de grupos cicloalquilarilo adecuados se mencionan 2-, 3- o 4-fenilciclohex-1-ilo.

Como ejemplos de grupos arilalquilo adecuados se mencionan 2-, 3- o 4-metil-, -etil-, -propil- o -butil-fen-1-ilo.

30 Como ejemplos de grupos arilcicloalquilo adecuados se mencionan 2-, 3- o 4-ciclohexilfen-1-ilo.

Los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 anteriormente descritos pueden estar sustituidos. Para ello se pueden utilizar átomos aceptores o dadores de electrones o grupos orgánicos.

35 Como ejemplos de sustituyentes adecuados se mencionan átomos de halógenos, en particular cloro y flúor, grupos nitrilo, grupos nitro, grupos alquilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo y arilcicloalquilo parcial o totalmente halogenados, en particular clorados y/o fluorados, incluyendo los arriba mencionados a modo de ejemplo, en particular terc-butilo; grupos ariloxi, alquiloxi y cicloalquiloxi, principalmente fenoxi, naftoxi, metoxi, etoxi, propoxi, butiloxi o ciclohexiloxi; grupos ariltio, alquiltio y cicloalquiltio, en particular feniltio, naftiltio, metiltio, etiltio, propiltio, butiltio o ciclohexiltio; grupos hidroxilo; y/o grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios, en particular amino, N-metilamino, N-etilamino, N-propilamino, N-fenilamino, N-ciclohexilamino, N,N-dimetilamino, N,N-dietilamino, N,N-dipropilamino, N,N-difenilamino, N,N-diciclohexilamino, N-ciclohexil-N-metilamino o N-etil-N-metilamino.

45 Como ejemplos de monómeros de fórmula general I utilizados de forma especialmente preferente según la invención se mencionan: 1,1-difeniletileno, 1,1-dinaftalenetileno, cis- o trans-estilbeno, viniliden-bis(4-N,N-dimetilaminobenceno), viniliden-bis(4-aminobenceno) o viniliden-bis-(4-nitrobenceno).

50 De acuerdo con la invención, el compuesto (A) se utiliza en una cantidad de entre un 0,1 y un 5, preferentemente de entre un 0,1 y un 4, en particular de entre un 0,1 y un 3 y de forma especialmente preferente de entre un 0,1 y un 2% en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de la masa según la invención.

La masa según la invención es preferentemente un sistema 100% líquido o sólido.

55 Preferentemente, el sistema 100% sólido consiste en una laca en polvo con el tamaño de grano medio y la distribución granulométrica habitual y conocida. Preferentemente, el tamaño de grano medio oscila entre 10 y 90 μm . La proporción de partículas con un tamaño $< 10 \mu\text{m}$ es preferentemente $< 10\%$ en peso. La proporción de partículas con un tamaño $> 100 \mu\text{m}$ es preferentemente $< 1\%$ en peso. De forma especialmente preferente, la distribución granulométrica es estrecha.

60 De forma especialmente preferente, la masa según la invención es un sistema 100% líquido.

65 Es esencial que la masa según la invención, como sistema 100%, contenga cantidades considerablemente menores de disolventes orgánicos que las masas endurecibles con radiación actínica convencionales, es decir aquellas que el contenido en disolventes habitual y conocido.

La masa según la invención es endurecible con radiación actínica. Además, también puede ser endurecible térmicamente, lo que en el mundo técnico se denomina *dual-cure* (endurecimiento doble).

Como radiación actínica entra en consideración una radiación electromagnética y/o radiación corpuscular. La radiación electromagnética incluye radiación infrarroja cercana (IRC), luz visible, radiación UV, radiación X y radiación gamma, en particular radiación UV. La radiación corpuscular incluye haz electrónico, radiación alfa, haz de protones y radiación neutrónica, en particular haz electrónico.

Excepto en lo que respecta al compuesto (A) a utilizar según la invención, la composición material de la masa según la invención no es crítica, sino que se basa en las masas endurecibles con radiación actínica habituales y conocidas, en particular sistemas 100%. Esto corrobora otra ventaja especial de la utilización según la invención, esto es, que no está limitada a un rango estrecho de masas endurecibles con radiación actínica, sino que se puede emplear en un campo extraordinariamente amplio.

Por consiguiente, la masa según la invención puede contener todos los componentes habituales y conocidos de las masas endurecibles con radiación actínica, por ejemplo ligantes endurecibles con radiación, diluyentes reactivos endurecibles con radiación y fotoiniciadores. Además puede contener sustancias auxiliares y los aditivos habituales y conocidos como fotoprotectores, agentes adhesivos (*tackifier*), aditivos de deslizamiento (*slip*), nivelantes, inhibidores de polimerización, agentes de mateado, nanopartículas y agentes auxiliares filmógenos.

Por ejemplo, en la patente alemana DE 197 09 467 C1, desde la página 4, renglón 30, hasta la página 6, renglón 30, o en la solicitud de patente alemana DE 199 47 523 A1, se dan a conocer ejemplos de masas endurecibles con radiación actínica que entran en consideración como base para la masa según la invención.

Si la masa según la invención también es endurecible térmicamente, es decir endurecible por *dual-cure*, preferentemente también contiene los ligantes y reticulantes endurecibles térmicamente habituales y conocidos y/o diluyentes reactivos endurecibles térmicamente, tal como se describe por ejemplo en las solicitudes de patente alemana DE 198 187 735 A1 y DE 199 20 799 A1 o en la solicitud de patente europea EP 0 928 800 A1.

La preparación de la masa según la invención se lleva a cabo preferentemente de acuerdo con el procedimiento de preparación según la invención, mezclando los ingredientes anteriormente descritos en dispositivos de mezcla adecuados tales como recipientes de agitación, molinos agitadores, extrusoras, amasadoras, ultraturrax, aparatos de disolución en línea, mezcladoras estáticas, micromezcladoras, aparatos de dispersión de coronas dentadas, boquillas de descarga de presión y/o microfluidizadores. Preferentemente se trabaja bajo exclusión de luz de longitud de onda $\lambda < 550$ nm o bajo exclusión total de luz para evitar una reticulación prematura de la masa según la invención.

La masa según la invención sirve para producir masas endurecidas con radiación actínica, en particular revestimientos, lacados, piezas moldeadas y láminas sin soporte.

Los revestimientos, los lacados y las láminas sin soporte sirven principalmente para proteger superficies de sustrato frente al deterioro por acción mecánica y/o para su decoración.

Para producir las piezas moldeadas y las láminas según la invención, la masa según la invención se aplica sobre los sustratos temporales o permanentes habituales y conocidos. Para la producción de las láminas y piezas moldeadas según la invención preferentemente se utilizan los sustratos temporales habituales y conocidos, por ejemplo bandas de metal y plástico o cuerpos huecos de metal, vidrio, plástico, madera o cerámica, que se pueden retirar con facilidad sin deteriorar las láminas y piezas moldeadas según la invención.

Si la masa según la invención se utiliza para la producción de revestimientos, capas de adhesivo y sellados, se utilizan sustratos permanentes como automóviles o partes de los mismos, edificios, muebles, ventanas y puertas, piezas industriales pequeñas, bobinas, contenedores, embalajes, electrodomésticos, láminas, componentes ópticos, componentes electrotécnicos, componentes mecánicos, componentes para electrodomésticos y también cuerpos huecos de vidrio. Las láminas y piezas moldeadas según la invención también pueden servir como sustratos.

La presente invención incluye además un procedimiento para producir masas endurecidas con radiación actínica a partir de masas endurecibles por radiación actínica mediante endurecimiento por radiación, procedimiento en el que se utiliza una masa endurecible con radiación actínica tal como se describe más arriba.

La aplicación de la masa según la invención líquida no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que se puede llevar a cabo mediante todos los métodos de aplicación habituales y conocidos, por ejemplo aplicación por rociado, por pulverización, con rasqueta, a brocha, por vertido, inmersión, aplicación gota a gota o aplicación a rodillo.

La aplicación de la masa según la invención en polvo tampoco presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que se lleva a cabo por ejemplo mediante los procedimientos en lecho fluidizado habituales y conocidos, tal como se dan a conocer por ejemplo en los documentos de BASF Coatings AG "Pulverlacke für industrielle Anwendungen", enero de 2000, o "Coatings Partner, Pulverlack Spezial", 1/2000, o Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, páginas 187 y 188, "Elektrostatisches Pulversprühen", "Elektrostatisches Sprühen" y "Elektrostatisches Wirbelbadverfahren".

ES 2 275 206 T3

Durante la aplicación es recomendable trabajar con exclusión de radiación actínica para evitar una reticulación prematura de la masa según la invención.

La masa según la invención aplicada se endurece preferentemente con radiación UV. Preferentemente, durante la irradiación se emplea una dosis de radiación de 100 a 6.000, preferentemente de 200 a 3.000, en especial de 300 a 1.500 y en particular de 500 a 1.200 mJcm⁻², siendo totalmente preferente la región < 1.200 mJcm⁻².

La intensidad de radiación puede variar dentro de amplios márgenes. Principalmente se rige por la dosis de radiación, por una parte, y por la duración de la irradiación, por otra. Con una dosis de radiación predeterminada, la duración de irradiación se rige por la velocidad de banda o de avance de los sustratos en la instalación de irradiación, y viceversa. Preferentemente, la intensidad de radiación oscila entre 1×10^0 y 3×10^5 , preferiblemente entre 2×10^0 y 2×10^5 , en especial entre 3×10^0 y $1,5 \times 10^5$ y en particular entre 5×10^0 y $1,2 \times 10^5$ Wm⁻².

Como fuentes de radiación para la radiación UV se pueden utilizar todas las lámparas UV habituales y conocidas. También entran en consideración lámparas de destellos, pero éstas son menos preferentes según la invención. Preferentemente, como lámparas UV se utilizan lámparas de vapor de mercurio, preferiblemente lámparas de vapor de mercurio a baja, media o alta presión, en particular lámparas de vapor de mercurio a media presión. De forma especialmente preferente se utilizan lámparas de vapor de mercurio no modificadas junto con filtros adecuados, o lámparas de vapor de mercurio modificadas, en particular dotadas.

Preferentemente se utilizan lámparas de vapor de mercurio dotadas de galio y/o dotadas de hierro, en particular de hierro, tal como se describen por ejemplo en R. Stephen Davidson, "Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing", Sita Technology Ltd., Londres, 1999, capítulo I, "An Overview", página 16, figura 10, o Dipl.-Ing. Peter Klamann, "eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender", página 2, octubre de 1998.

Lámparas de destellos adecuadas son, por ejemplo, las lámparas de destellos de la firma VISIT.

La distancia de las lámparas UV a la masa según la invención aplicada puede variar de forma sorprendentemente amplia, por lo que se puede ajustar muy bien a las necesidades de cada caso individual. Preferentemente, esta distancia oscila entre 2 y 200, preferiblemente entre 5 y 100, en especial entre 10 y 50 y en particular entre 15 y 30 cm. Además, su disposición se puede adaptar a las circunstancias del sustrato y a los parámetros de procedimiento. En caso de sustratos con una forma complicada, como los previstos para carrocerías de automóvil, las áreas no accesibles a la radiación directa (áreas de sombra), por ejemplo espacios huecos, pliegues y otros destalonamientos condicionados por la construcción, se pueden endurecer con fuentes de radiación puntuales, fuentes de radiación para superficies pequeñas o fuentes de radiación omnidireccionales unidas a un dispositivo de desplazamiento automático para la irradiación de espacios huecos o cantos.

La irradiación se puede llevar a cabo bajo una atmósfera empobrecida en oxígeno. La expresión "empobrecida en oxígeno" significa que el contenido de oxígeno de dicha atmósfera es menor que el contenido de oxígeno del aire (20,95% en volumen). En principio, la atmósfera también puede estar libre de oxígeno, es decir, se puede tratar de un gas inerte. Sin embargo, debido a la falta del efecto inhibidor del oxígeno, esto puede producir una fuerte aceleración del endurecimiento por radiación, con lo que se pueden formar zonas no homogéneas y tensiones en las masas endurecidas según la invención. Por ello resulta ventajoso no reducir el contenido de oxígeno de la atmósfera al cero % en volumen.

Si la masa según la invención aplicada es endurecible por *dual-cure*, el endurecimiento térmico puede tener lugar por ejemplo con ayuda de un medio caliente gaseoso, líquido y/o sólido, por ejemplo aire caliente, aceite caliente o rodillos calientes, o con ayuda de irradiación con microondas, luz infrarroja y/o luz infrarroja cercana (IRC). Preferentemente, el calentamiento se realiza en un horno de ventilación forzada o por irradiación con lámparas IR y/o IRC. Como en el caso del endurecimiento con radiación actínica, el endurecimiento térmico también puede tener lugar por etapas. Ventajosamente, el endurecimiento térmico se lleva a cabo a temperaturas entre temperatura ambiente y 200°C.

Tanto el endurecimiento térmico como el endurecimiento con radiación actínica se pueden realizar por etapas. Ambos endurecimientos pueden sucederse uno tras otro (secuencialmente) o simultáneamente. De acuerdo con la invención, el endurecimiento secuencial resulta ventajoso y, por consiguiente, se utiliza de forma preferente. De forma especialmente ventajosa, el endurecimiento térmico se lleva a cabo después del endurecimiento con radiación actínica.

Las láminas, piezas moldeadas, los revestimientos, las capas de adhesivo y sellados según la invención resultantes son extraordinariamente adecuados para revestir, pegar, sellar, envolver y empaquetar carrocerías de automóvil y partes de las mismas, interiores y exteriores de edificios y partes de los mismos, puertas, ventanas, muebles, cuerpos huecos de vidrio, bobinas, contenedores, embalajes, piezas pequeñas como tuercas, tornillos, llantas o tapacubos, componentes electrotécnicos como materiales bobinados (bobinas, estatores, rotores), componentes ópticos, componentes mecánicos y componentes para electrodomésticos como radiadores, aparatos domésticos, revestimientos de frigoríficos o revestimientos de lavadoras.

Pero la masa según la invención se emplea sobre todo como material de revestimiento, preferentemente como laca cubriente o laca transparente, en particular como laca transparente, para la producción de lacados multicapa de

ES 2 275 206 T3

coloración y/o de efecto decorativo, conductores eléctricos, de blindaje magnético o fluorescentes, en especial lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo. Para la producción de los lacados multicapa se pueden utilizar los procedimientos húmedo-sobre-húmedo y estructuras de laca habituales y conocidos.

Los lacados transparentes según la invención resultantes consisten en las capas exteriores de los lacados multicapa, que determinan esencialmente el aspecto óptico general (*appearance*) y protegen las capas de coloración y/o de efecto decorativo frente al deterioro mecánico y químico y frente al deterioro por radiación. Por esta razón, en el lacado transparente también se hacen especialmente notables las deficiencias en la dureza, la resistencia al rayado, la resistencia a las sustancias químicas y la estabilidad frente al amarilleo. Los lacados transparentes según la invención sólo presentan un ligero amarilleo. Son altamente resistentes al rayado y después de rayarlos sólo presentan unas pérdidas de brillo muy reducidas. Al mismo tiempo tienen una gran dureza. También tienen una resistencia especialmente alta frente a las sustancias químicas y se adhieren muy firmemente a las capas de coloración y/o de efecto decorativo.

Por consiguiente, los sustratos según la invención revestidos con los revestimientos según la invención, pegados con las capas de adhesivo según la invención, sellados con las obturaciones según la invención y/o envueltos o empaquetados con las láminas y/o las piezas moldeadas según la invención, presentan excelentes propiedades de uso continuado y una vida útil especialmente larga.

Ejemplos y ensayo comparativo

Ejemplos 1 y 3 y ensayo comparativo V1

Preparación de lacas transparentes endurecibles con radiación UV

Las lacas transparentes de los Ejemplos 1 a 3 y la laca transparente del Ensayo comparativo V1 se prepararon mezclando los componentes indicados en la tabla y homogeneizando las mezclas resultantes. En este proceso se trabajó con exclusión de luz visible.

La estabilidad de las lacas transparentes frente a las cargas térmicas y mecánicas se determinó midiendo la temperatura de "onset" (temperatura de inicio) de polimerización con ayuda de un termoanálisis diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) y *Greased Valve Index*. Sus propiedades de endurecimiento se determinaron en base a la reactividad vertical.

Para determinar el *Greased Valve Index*, los mecanismos de cierre de válvulas de bola engrasadas se humedecieron con las lacas transparentes. A continuación, las válvulas de bola se abrieron y cerraron sucesivamente hasta que las lacas transparentes se reticularon y, con ello, inmovilizaron las válvulas de bola. Se determinó la cantidad correspondiente a los procesos de apertura y cierre y se resumió en una nota:

Nota	Cantidad de procesos de apertura y cierre
1	≤ 10
2	11 - 25
3	26 - 50
4	51 - 100
5	> 100

Para determinar la reactividad vertical, sobre unas chapas se aplicaron las lacas transparentes con un espesor de capa de 40 μm . Las chapas se colocaron verticalmente en cajas negras y en esa posición se irradiaron desde arriba con radiación UV. A causa de ello, el grado de endurecimiento de las lacas transparentes lógicamente disminuía de arriba hacia abajo. La reactividad de las lacas transparentes correspondía a las especificaciones cuando las lacas estaban completamente endurecidas en una superficie que se extendía desde el borde superior de las chapas como mínimo 70 mm perpendicularmente hacia abajo.

Los resultados del ensayo también se muestran en la tabla.

ES 2 275 206 T3

TABLA 1

Composición material de las lacas transparentes de los Ejemplos 1 a 3 y de la laca transparente del Ensayo comparativo V1 y estabilidad de las mismas

Componente	Ejemplos:			Ens. Comp.
	1	2	3	V 1
Pentaacrilato de dipentaeritrita	34,95	34,6	34,6	35,3
Diacrilato de triciclododecanodimetanol	55,38	54,8	54,8	55,94
Resina de poliéster insaturada libre de estireno (agente de adherencia al 80% en xileno, Degussa/Hüls)	4,8	4,75	4,75	4,86
Polisiloxano con grupos terminales olefinicamente insaturados (agente de nivelación, deslizamiento y antibloqueo reactivo)	0,7	0,7	0,7	0,7
Polidimetilsiloxano modificado con poliéter	0,2	0,2	0,2	0,2
Hidroxiciclohexil fenil cetona	2,97	2,95	2,95	3
1,1-difeniletano	1	-	2	-
Gamma-terpineno	-	2	-	-
Temperatura onset (°C)	145	140	158	129
<i>Greased Valve Index</i>	5	5	5	1
Reactividad vertical (mm)	95	107	78	> 70

La comparación de los resultados de medida muestra que las lacas transparentes de los Ejemplos 1 a 3 eran significativamente más estables frente a las cargas térmicas y mecánicas que la laca transparente del Ensayo comparativo V1. Sorprendentemente, la reactividad vertical de las lacas transparentes de los Ejemplos 1 a 3 correspondía a la reactividad vertical de la laca transparente del Ensayo comparativo V1. Por consiguiente, las lacas transparentes de los Ejemplos 1 a 3 se podían aplicar a temperaturas más altas, y en consecuencia con viscosidades ventajosamente más bajas, que la laca transparente del Ensayo comparativo V1.

ES 2 275 206 T3

Por lo demás, las lacas transparentes de los Ejemplos 1 a 3 y del Ensayo comparativo V1 presentaban las mismas propiedades técnicas de aplicación ventajosas y producían lacados transparentes que presentaban principalmente una alta resistencia al rayado, a las sustancias químicas y a la humedad y una buena capacidad de pulido. Además presentaban una buena resistencia a la intemperie, una buena resistencia a ácidos/bases y una buena resistencia a los excrementos de aves, un alto brillo y un buen aspecto. También tenían una superficie especialmente lisa y estaban libres de picaduras y cráteres.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Masa endurecible con radiación actínica que contiene, con respecto a su cantidad total, entre un 0,1 y un 5% en peso de como mínimo un compuesto (A) seleccionado de entre el grupo consistente en *p*-mentadienos y monómeros olefínicamente insaturados de fórmula general I



donde los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan en cada caso, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o arilcicloalquilo, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que como mínimo dos de las variables R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representen grupos arilo, arilalquilo o arilcicloalquilo sustituidos o no sustituidos.

2. Masa endurecible con radiación actínica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque como mínimo dos de las variables R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan grupos arilo sustituidos o no sustituidos.

3. Masa endurecible con radiación actínica según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque consiste en un sistema 100% líquido o sólido.

4. Masa endurecible con radiación actínica según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque es endurecible con radiación electromagnética y/o con radiación corpuscular.

5. Masa endurecible con radiación actínica según la reivindicación 4, **caracterizada** porque la radiación electromagnética incluye radiación infrarroja cercana (IRC), luz visible, radiación UV, radiación X y radiación gamma, y la radiación corpuscular incluye haz electrónico.

6. Masa endurecible con radiación actínica según la reivindicación 5, **caracterizada** porque la radiación electromagnética es radiación UV.

7. Masa endurecible con radiación actínica según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque contiene entre un 0,1 y un 2% en peso de como mínimo un compuesto (A), con respecto a su cantidad total.

8. Masa endurecible con radiación actínica según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque los *p*-mentadienos (A) se seleccionan de entre el grupo formado por los *p*-mentadienos naturales.

9. Masa endurecible con radiación actínica según la reivindicación 8, **caracterizada** porque los *p*-mentadienos (A) se seleccionan de entre el grupo consistente en alfa-, beta- y gamma-terpinenos, terpinoles, (+)-(S)-alfa-felandreno, (-)-(R)-alfa-felandreno, (+)-(S)-beta-felandreno, (-)-(R)-beta-felandreno, (+)-(R)-limoneno, (-)-(S)-limoneno y (±)-limoneno (dipenteno).

10. Masa endurecible con radiación actínica según la reivindicación 9, **caracterizada** porque contiene gamma-terpineno.

11. Masa endurecible con radiación actínica según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada** porque los grupos arilo R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 del compuesto (A) de fórmula I consisten en grupos fenilo o naftilo.

12. Masa endurecible con radiación actínica según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** porque los sustituyentes de los grupos R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 del compuesto (A) de fórmula general I son átomos aceptores de electrones o dadores de electrones o grupos orgánicos.

13. Masa endurecible con radiación actínica según la reivindicación 12, **caracterizada** porque los sustituyentes de los grupos R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 del compuesto (A) de fórmula general I son átomos de halógenos, grupos nitrilo, nitro, alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo y arilcicloalquilo parcial o totalmente halogenados; grupos ariloxi, alquiloxi y cicloalquilo; grupos ariltio, alquiltio y cicloalquiltio; grupos hidroxilo; y/o grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios.

14. Procedimiento para la preparación de una masa endurecible con radiación actínica según una de las reivindicaciones 1 a 13 mediante mezcla de sus componentes, **caracterizado** porque se utiliza, con respecto a la cantidad total de los componentes, entre un 0,1 y un 5% en peso de como mínimo un compuesto (A) seleccionado de entre el grupo consistente en *p*-mentadienos y monómeros olefínicamente insaturados de fórmula general I



donde los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan en cada caso, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o aril-

cicloalquilo, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que como mínimo dos de las variables R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representen grupos arilo, arilalquilo o arilcicloalquilo sustituidos o no sustituidos.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque como mínimo dos de las variables R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan grupos arilo sustituidos o no sustituidos.

16. Utilización de las masas endurecibles con radiación actínica según una de las reivindicaciones 1 a 13 para la producción de masas endurecidas con radiación actínica.

17. Utilización según la reivindicación 16, **caracterizada** porque las masas endurecidas con radiación actínica son revestimientos, lacados, piezas moldeadas y láminas sin soporte.

18. Utilización según la reivindicación 17, **caracterizada** porque los revestimientos, lacados y láminas sin soporte sirven para proteger superficies de sustratos frente al deterioro por acción mecánica y/o para decorar las mismas.

19. Utilización según la reivindicación 18, **caracterizada** porque los sustratos consisten en automóviles o partes de los mismos, edificios, muebles, ventanas y puertas, piezas pequeñas industriales, bobinas, contenedores, embalajes, electrodomésticos, láminas, componentes ópticos, componentes electrotécnicos, componentes mecánicos, componentes para electrodomésticos y también cuerpos huecos de vidrio.

20. Procedimiento para producir masas endurecidas con radiación actínica a partir de masas endurecibles por radiación actínica mediante endurecimiento por radiación, **caracterizado** porque se utiliza una masa endurecible con radiación actínica según una de las reivindicaciones 1 a 13 o una masa endurecible con radiación actínica preparada de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 14 ó 15.

21. Utilización de *p*-mentadienos y monómeros olefínicamente insaturados de fórmula general I



donde los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan en cada caso, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno o grupos alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilarilo, arilalquilo o arilcicloalquilo, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que como mínimo dos de las variables R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representen grupos arilo, arilalquilo o arilcicloalquilo sustituidos o no sustituidos;

como estabilizadores de masas endurecibles con radiación actínica.

22. Utilización según la reivindicación 21, **caracterizada** porque como mínimo dos de las variables R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan grupos arilo sustituidos o no sustituidos.